Plasma Resistance Evaluation and Characteristics of Yttria Ceramics Sintered by Using Calcination Yttria

Jinsam Choi[†], Tadachika Nakayama*, and Won Tae Bae

Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Department of Electrical Engineering/Electronic Devices and Optical Electronics group, Nagaoka University of Technology,
1603-1 Nagaoka, Japan

(Received July 9, 2013; Revised August 7, August 21, 2013; Accepted August 29, 2013)

하소이트리아 소결체의 특성과 플라즈마저항성 평가

최진삼[†] · Tadachika Nakayama* · 배원태

경상대학교 세라믹공학전공

*나가오카과학기술대학 극한에너지 밀도공학연구센터

(2013년 7월 9일 접수 ; 2013년 8월 7일, 8월 21일 수정 ; 2013년 8월 29일 채택)

ABSTRACT

The evaluation of plasma resistance and the characteristics of yttria ceramics fabricated by calcination yttria as a starting material without dopants under an oxidation atmosphere was investigated. Regardless of the starting materials, as-received, and calcined yttria powder, XRD patterns showed that all samples have Y_2O_3 phase. The three cycling process inhibited a large grain, which occurs frequently during the yttria sintering, and a high density ceramic with a homogeneous grain size was obtained. The grain size of the sintered ceramic was affected by the starting powders. The smaller the grain size, the larger were the Young's modulus and K_{IC} . Compared to Al_2O_3 and ZrO_2 ceramics, yttria ceramics showed a 3 times larger plasma resistance and a 1.4 ~ 2.2 times lower weight loss during the plasma etching test, respectively.

Key words: As-received Yttria, Calcined Yttria, Homogeneous Grain, Plasma Resistance

1. 서 론

이트리아는 단위정당 38개의 이트륨과 48개의 산소이온자리를 가지며 2325°C를 기준으로 정방정결정구조에서 육방정계 결정구조구조로 상전이가 일어난다고 알려져 있다.¹⁾ 부분안정화 지르코니아와 소결조제로 폭넓게 사용되는 이트리아는 최근 플라즈마에 의해 활성화된 라디칼과 양이온저항성이 Quartz, Al_2O_3 , ZrO_2 , BN과 SiC 보다 우수해 반도체산업에서 관심의 대상이 되고 있지만 난소결성의 물질이다.²⁾ 그럼에도 불구하고 진공 혹은 수소조건에서 소결한 이트리아가 이론밀도에 근접한다는 보고이래로 공침법을 이용한 나노입자합성 및 전구체와 첨가물 영향에 관한연구가 진행되어져왔다.³⁻⁵⁾ 첨가물은 전하를 보상하는 산소빈자리에 위치하여 양이온의 확산도, 용질이동, 그리고 첨가제-결합상호작용에 따라 입체가동에

영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.^{6,7)} 이론밀도에 근접하는 이트리아 소결체를 보고한 Huang등⁸⁾의 결과역시 첨가제가 포함된 분말을 상압에서 2단계 소결한 후 최종적으로 진공에서 3단계로 소결하는 방법이다.

기존의 연구들은 특수한 장치를 이용한 소결과 3 혹은 4가첨가제에 의한 이트리아투광성개선과 전기전도거동에 관한 것으로서 이트리아 자체의 고유소결특성조사가 필요하다.^{3,9,10)} 최근 Choi등¹¹⁾은 가압소결온도의 함수로 소결체의 산소빈자리와 산소확산에 따른 색상, 밀도, 그리고 무게의 변화거동을 보고하였다. 소결온도에 비례하여 색상, 밀도, 무게변화, 입성장의 미세구조 변화는 격자 내의 산소빈자리와 고온에서 이트륨이온의 휘발과 연관성이 있다고 보았다.^{3,5,6)} 그러나 1250°C까지 지속적으로 나타나는 전구체의 가스분출, 산소빈자리의 산소확산 및 식 (1)과 같이 회토류물질의 수화반응을 제거한 출발물질로 소결한 연구는 알려진바 없다.^{8,10,12)}

[†]Corresponding author : Jinsam Choi

E-mail : jinsamchoi@yahoo.co.kr

Tel : +82-55-752-8091 Fax : +82-55-772-1689

여기서 RE 와 n 은 희토류와 양이온의배위수를 각각 나타낸다. 따라서 산소빈자리와 수화반응이 이트리아의소결성에 미치는 영향을 파악하기위하여, 본 연구에서는 하소로 수화반응물과 전구체에 포함된 가스가 제거된 이트리아를 상압소결하여 소결특성을 조사하고자 하였다.^{5,12)} 덧붙여 산소빈자리에 산소확산이 일어나면 밀도와 무게중가가 나타나는 결과를 채용하기위하여 반복열처리 하였다.¹¹⁾ 또한 소결시편의 플라즈마 저항성을 대조군과 상호 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

Table 1은 이트리아 세라믹 시편명이며 시편제조는 다음과 같다. ASY는 99.9%의 이트리아(UUHP, Shin-Etsu Chemical Co. LTD., Japan)이며, CY는 ASY를 1250°C에서 48 h 하소하여 출발물질로 각각 사용하였다. 지름 60 mm 몰드에 출발물질 100 g을 충전하여 200 kg/cm²으로 1-축 성형한 후 성형밀도를 높이기 위해서 300 bar 압력으로 정수압성형을 하였다. 승온과 냉각속도는 5°C/min이며, Fig. 1의 열이력으로 상압소결하여 Table 1의 소결시편을 제조하였다. 시편의 결정상, 미세구조, 그리고 밀도는 XRD (D/MAX-2550V, Rigaku, Japan), 광학현미경(LV100, Nikon, Japan), SEM(JSM-6700F, Jeol, Japan), 그리고 아르키메르데스법으로 각각 측정하였다. 탄성율은 오실로스코프(Tektronix, TDS3012, Japan)를 이용하여 X-와 Y-변조 및 중형파를 Pulse echo 장치(5800Pulser/Receiver, Panametrics, Japan)로 측정하였다. 0.2 μm 다이아몬드로 연마한 시편에 하중 500 g을 10회 이상 압입을 실시한 평균값으로 K_{IC} (HV-100, Mitutoyo, Japan)를 측정하였다. 연마시편에 캡톤테이프를 마스킹하여 유도결합플라즈마장치(Versiline, UNAXIS Co., US)로 60 min 동안 플라즈마를 조사한 후 표면거칠기(surfcorder ET3000, Kosaka Lab., Japan)로 식

Fig. 1. Sintering schedule of the three-repeated cycle under an air atmosphere.

Table 1. Yttria Ceramics Prepared in This Work

Name	Starting materials
ASY	As-received yttria
CY	Calcined yttria, at 1250°C for 24 h under air atmosphere
HY ¹¹⁾	Hot-pressed yttria, at 1600°C for 8 h under Ar gas

각깊이와 무게감소율을 식 (2)와 (3)으로 구하였다. 소결특성과 플라즈마평가는 고온가압소결체, Al₂O₃(99.6%, SWI, US), ZrO₂(SWI, US), Si-wafer(Sumco Co., Japan), Quartz (GE, US) 등의 대조군으로 상대비교하였다.¹¹⁾

무게감소율 =

$$\text{무게변화량}/(\text{노출면적} \times \text{노출시간} \times \text{노출전 무게}) \quad (2)$$

식각율 = 식각깊이/노출시간

$$(3)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 조건으로 소결한 이트리아세라믹의 XRD 결정상을 Fig. 2에 나타내었다. 하소 출발물질, CY의 결정상은 Y₂O₃이지만 ASY는 Y₂O₃과 YO_{1.335} 결정상이 관찰되었다. 출발물질에 따른 결정상의 차이는 48개 정규격자리에서 1/4정도 비어있는 산소빈자리의 산소채움의 영향이라고 생각된다.^{1,6,10)} 1250°C에서 48 h 하소한 출발물질은 수화반응과 전구체가스 등이 제거된 상태에서 소결이 진행되는 반면에 ASY는 소결과정에서 1250°C까지 지속적인 수화반응물과 전구체의 가스휘발이 나타난다.^{5,12)} Rhodes 등¹³⁾은 불순물 형태로 흡착된 메탄가스의 지속적인 휘발뿐만 아니라 탄화 및 수화반응으로 1200°C까지 지속적인 CO₂와 물의 방출은 소결에 영향을 미치기 때문에 하소출발물질은 전구체의 흡착가스와 수화반응영향으로부터 자유롭다고 보았다.^{1,4,5,12)} 즉, ASY는 소결과정 중에서 CY에 비해 상대적인 산소채움이 낮기 때문에 Y₂O₃과 YO_{1.335}상이 혼재하여 나타나는 것으로 생각된다.⁸⁾ 이 근거로

Fig. 2. XRD patterns of yttria ceramics sintered. (a) ASY, (b) CY, and (c) HY.¹¹⁾

Fig. 3. Bulk density of yttria ceramics sintered.

Fig. 4. Optical photograph of polished surface of CY, yttria ceramics the first step sintered at 1700°C for 6 h in air. Different granules in the matrix represent the abnormal grain growth.

1050 ~ 1250°C에서 O의 자기확산계수와 활성화에너지는 $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 82 KJ/mole 정도이다.¹⁴⁾ 최근 고온 XRD로 이트리아결정상을 관찰한 Swamy등¹⁵⁾은 단위격자 내에 불규칙적인산소빈자리로 인해서 형석결정상의 존재가 능성을 제시하였다. 또한 첨가제는 투광도 변화에만 영향

을 미친다는 주장과 열처리조건에 의존하여 $\text{YO}_{1.401}$, $\text{YO}_{1.335}$, 그리고 단사정이 혼재한 결정상 등 결과의 차이는 있지만 산소빈자리에 기인한다는 공통점이 있다.^{8,15)}

이트리아의 소결밀도를 관찰한 Fig. 3에서 CY 시편밀도, 4.9 g/cm^3 은 4.8 g/cm^3 의 ASY보다 높다. 그러나 이론밀도(5.01 g/cm^3)에 근접한 HY 시편보다 낮지만, 상용이트리아(Y0100A, Kyocera, Japan)밀도, 4.9 g/cm^3 에 상응해 하소와 반복열처리가 효과적인 소결방법임을 제시하고 있다. 상압소결 초기단계 시편은 출발물질조건에 상관없이 조대입자가 혼재한 미세구조가 Fig. 4에서 관찰되었지만 CY시편을 선택적으로 나타낸 것이다. 반복소결한 Fig. 5(a)의 ASY 미세구조는 식 (1)의 수화반응물과 전구체의 가스가 빠져나가 형성된 다수의 개기공은 관찰되었지만 조대입자는 확인되지 않았다.^{5,16)} 또한 CY(Fig. 5(b))는 상대적으로 치밀한 미세구조를 나타내고 있다.

이트리아의 상압소결 초기단계에서 나타난 Fig. 4의 조대입자가 반복소결 후에 Fig. 5(a)의 미세구조와 같이 균일한입자로 변화하는 이유에 대한 추론은 다음과 같다. 먼저 Y_2O_3 는 산소결함체이기 때문에 산소빈자리에 의한 화학양론적인 40 : 60(at%)의 Y : O비율범위를 벗어나기가 쉽다.^{6,17)} XRD 결정상을 관찰한 Fig. 2(a)에서 ASY 시편에서만 산소가 부족한 $\text{YO}_{1.335}$ 결정상이 나타났다. 다음은 Y : O 비율이 60 : 40(at%)일 때 1522°C에서 국부적으로 형성된 액상은 반복열처리과정에서 열분해되어 결정으로 귀착되는 것이 열역학적으로 안정하다.¹⁷⁾ Fig. 6의 Y-O 상태도는 Y : O 비율이 60 : 40(at%)일 때 1522°C에서 액상이 나타나 Fig. 4의 조대입자가 액상형성가설의 타당성을 뒷받침하고 있다.^{17,18)} 이 액상은 반복소결과정에서 격자내 산소화산으로 인해서 Y : O 비율이 40 : 60 (at%)의 화학양론적으로 변화한다. 따라서 액상으로 존재하기 보다는 결정상으로 바뀌는 것이 안정하기 때문에 열분해되어 Fig. 4의 조대입자가 소멸하는 것으로 생각되지만, 이 가설은 추가연구를 통해서 증명할 것이다. Fig. 7(a)와 (b)는 ASY와 CY 시편의 비커스압흔(vickers indentation) 결과를 나타낸 것으로 벽개면을 따라 전개된 응력전파와 저수준의 안개(mist)형상은 상호 유사하지만 유리상

Fig. 5. SEM images taken from (a) ASY, As-purchased Y_2O_3 powder, (b) CY, Calcined Y_2O_3 powder at 1250°C for 48 h under air atmosphere, and (c) HY.¹¹⁾

Fig. 6. Phase diagram of yttrium-oxygen.¹⁷⁾

Table 2. Hardness, Young's modulus, and K_{IC} of Ytria ceramics sintered.

Sample Name	Grain size (μm)	Young's modulus (GPa)	K_{IC} (GPa)
ASY	< 2	146	3.27 ± 0.6
CY	1	153	2.28 ± 0.5
HY ¹¹⁾	> 5	168	1.2 ± 0.3

의 미세구조를 보이는 HY 시편인 Fig. 7(c)와 확연히 구분되고 있다. Table 2는 시편종류에 따른 물성을 취합한 것으로 입자크기가 작아질수록 영율은 증가거동을 보이고 있다. 그러나 HY 시편 K_{IC} 는 Fig. 5(c)와 7(c)과 같이 치밀한 미세조직, 결정상과 비정질상이 혼재하기 때문에 입자

Fig. 8. Coverage of etching profile for different samples topographies by plasma test: (a) Al_2O_3 , (b) ZrO_2 , (c) CY, and (d) HY.¹¹⁾

크기와 상관없이 상대적으로 높게 나타난 것으로 생각된다.^{19,20)} 소결시편과 대조군의 플라즈마저항성 프로파일(profile) 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Quartz와 Si-Wafer (100)는 플라즈마 조사 10 min만에 $2.94 \sim 3.14 \mu\text{m}$ 의 식각깊이로 나타나 식각평가를 종료하였다. 한편 60 min간 플라즈마를 조사한 Al_2O_3 와 ZrO_2 의 식각깊이는 $1.31 \sim 1.45 \mu\text{m}$ 이었고 이트리아는 $0.41 \sim 0.54 \mu\text{m}$ 로 나타나 시편에 상관없이 대조군에 비해 3배 이상의 플라즈마저항성을 나타내었다.

대조군과 이트리아시편의 식각깊이와 식각율은 Si-wafer > Quartz >>> ZrO_2 > Al_2O_3 >> Y_2O_3 순으로 Fig. 9(a)에서 나타났다. Fig. 9(b)에서 Al_2O_3 와 ZrO_2 의 무게손실율은 Y_2O_3 에 비해 12배 이상이었다. 또한 현 연구에서는 출발 물질에 따른 시편간의 플라즈마저항성 차이는 나타나지 않았다.

Fig. 7. Vickers indents in sintered polycrystalline yttria ceramics of varying sinter method at 500-g load. Note the general tendency for both more cracking and greater complexity of cracking, especially near the indent: (a) ASY, (b) CY, and (c) HY.¹¹⁾

Fig. 9. Coverage of plasma-deposited yttria ceramics vs. quartz, silicon, Al₂O₃, and ZrO₂. (a) Etch depth and rate; (b) Weight loss rate and relative weight loss rate. Deposition time of Si-wafer(100) and quartz: 10 min, and ZrO₂, Al₂O₃, and yttria (CY and HY⁽¹¹⁾): 60 min. W.L.R means weight loss rate.

4. 결 론

상압에서 반복소결한 생분말 및 하소분말이트리아 소결체의 특성과 플라즈마저항성을 조사하였다. 하소분말 소결체는 생분말 소결체보다 상대적인 고밀도와 기공이 감소한 미세구조를 나타내었다. 반복열처리과정에서 국부적인 Y:O의 비율차이로 출현한 액상은 균일한 결정입으로 전환되었다. 이트리아세라믹 소결체는 Al₂O₃와 ZrO₂의 대조군에 비해 플라즈마저항성 및 무게감소율은 3배 이상, 그리고 1.4~2.2배 이하로 각각 나타났다. 플라즈마저항성 평가는 순수이트리아 소결체에 대한 가치이며, 하소와 반복열처리는 이트리아의 효과적인 소결방법 중의 하나로 제시할 수 있었다.

REFERENCES

1. L. M. Lapato, A. V. Shevchenko, and A. E. Kushchevskii, "Polymorphic Transitions of Rare Earth Oxides at High Temperatures," *Inorg. Mater.*, **10** [8] 1276-81 (1974).
2. J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, and K. Uematsu, "Plasma Resistance Dense Yttrium Oxide Film Prepared by Aerosol Deposition Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [8] 2327-32 (2007).
3. A. Muta and Y. Tsukuda, "Method for Sintering Very Pure Yttria Compacts to Transparency," U.S. Pat. 3,764,643 (Oct. 9, 1973).
4. I. W. Chen and X. H. Wang, "Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-stage Grain Growth," *Nature*, **404** 168-71 (2000).
5. N. Saito, S. I. Matsuda, and T. Ikegami, "Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [8] 2023-28 (1998).
6. P. L. Chen and I. W. Chen, "Grain Boundary Mobility in Y₂O₃: Defect Mechanism and Dopant Effects," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [7] 1801-09 (1996).
7. P. J. Jorgensen and R. C. Anderson, "Grain-Boundary Segregation and Final Stage Sintering of Y₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** [11] 553-58 (1967).
8. Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, and Q. Lin, "Fabrication of Transparent Lanthanum-Doped Yttria Ceramics by Combination of Two-Step Sintering and Vacuum Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [12] 2883-87 (2009).
9. C. Greskovich and K. N. Woods, "Fabrication of Transparent ThO₂-Doped Y₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52** [5] 473-78 (1973).
10. K. Katayama, H. Osawa, T. Akiba, and H. Yanagida, "Sintering and Electrical Properties of CaO-Doped Y₂O₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6** 39-45 (1990).
11. J. S. Choi, D. W. Shin, and W. T. Bae, "Characteristics of Thermal Oxidation on Hot-Pressed Pure Yttria Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **50** [3] 180-85 (2013).
12. F. Jollet, C. Noguera, M. Gautier, N. Thommat, and J. P. Duraud, "Influence of Oxygen Vacancies on the Electronic Structure of Yttrium Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [2] 358-64 (1991).
13. W. H. Rhodes, E. Q. Trickett, and D. J. Sordet, "Key Powder Characteristics in Sintered Optical Ceramics," *Ceram. Trans.*, **12** 677-90 (1990).
14. T. Nobby and P. Kofstad, "Electrical Conductivity and Defect Structure of Y₂O₃ as a Function of Water Vapor Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [12] 786-92 (1984).
15. V. Swamy, N. A. Dubrovinskaya, and L. S. Dubrovinsky, "High-Temperature Powder X-ray Diffraction of Yttria to Melting Point," *J. Mater. Res.*, **14** [2] 456-59 (1999).
16. T. Ikegami, J. G. Li, and T. Mori, "Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by Low Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [7] 1725-29 (2002).
17. O. N. Carlsson, "The O-Y (Oxygen-Yttrium) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **11** [1] 61-66 (1990).
18. W. Kingery, H. Bowen, and D. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 2nd ed., 418, 431 and 505, John Wiley & Sons Inc., New York, U.S.A. (1976).
19. R. W. Rice, C. W. Carl, and F. Borchelt, "Hardness-Grain-Size Relations in Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [110] 2539-53 (1994).
20. R. W. Armstrong, E. L. Raymond, and R. R. Vandervoort, "Anomalous Increases in Hardness with Increase in Grain Size of Beryllia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** 529-30 (1970).